

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261336

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C01G 19/00

(21)Application number : 2000-080306

(71)Applicant : FUJI TITAN KOGYO KK
ASAHI GLASS CO LTD
HORIIKE SANGYO KK

(22)Date of filing : 22.03.2000

(72)Inventor : KAWAMOTO YOSHISANE
OOSAKO FUMINORI
OKADA HITOSHI
NAGAI KUNIKO

(54) TIN-CONTAINING INDIUM OXIDE MICROPARTICULATE POWDER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing ITO microparticulate powder and ITO microparticles each with a small particle size and a narrow particle size distribution.

SOLUTION: This method of producing the powder and ITO microparticles comprises wet-crushing and heat treatment of tin oxide hydrate and indium oxide hydrate together. The powder and ITO microparticles thus obtained each has an average particle size of ≤ 40 nm; wherein the contents of the particles each ≤ 10 nm in size and ≥ 50 nm in size are ≤ 15 wt.%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261336

(P2001-261336A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl.

C 0 1 G 19/00

識別記号

F I

C 0 1 G 19/00

ターマート*(参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-80306(P2000-80306)

(22)出願日 平成12年3月22日(2000.3.22)

(71)出願人 000237075

富士チタン工業株式会社

兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(71)出願人 500128608

堀池産業株式会社

兵庫県神戸市須磨区千守町2丁目4番3号

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スズ含有酸化インジウム微粒子粉体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】粒子径が小さく、かつ狭い粒径分布を有するITO微粒子粉体およびITO微粒子の製造方法の提供。

【解決手段】酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕した後、加熱処理してなる、平均粒子径が40nm以下であり、粒子径10nm以下および粒子径50nm以上の粒子の含有率がそれぞれ15%以下であるスズ含有酸化インジウム微粒子粉体およびITO微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スズ塩およびインジウム塩を含む溶液にアルカリ水溶液を添加して得られる酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕した後、加熱処理してなる、平均粒子径が40nm以下であり、粒子径10nm以下および粒径50nm以上の粒子の含有率がそれぞれ15%以下であるスズ含有酸化インジウム微粒子粉体。

【請求項2】スズ塩およびインジウム塩を含む溶液にアルカリ水溶液を添加して酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を得る工程と、酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕した後、加熱処理する工程とを有するスズ含有酸化インジウム微粒子の製造方法。

【請求項3】酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を溶媒中に分散させ、高圧下に分散液相互を衝突させるか、あるいは衝突板に衝突させることにより、湿式解砕を行う請求項2に記載のスズ含有酸化インジウム微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スズ含有酸化インジウム（以下、「ITO」という）微粒子粉体およびITO微粒子の製造方法に関し、特に、粒子径が小さく、かつ狭い粒径分布を有するITO微粒子粉体およびITO微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ITOは、車両用窓ガラス、建築用ガラスの熱線遮蔽膜、あるいは太陽電池や液晶ディスプレイ等の透明電極、エレクトロルミネッセンスディスプレイやタッチパネル等の透明導電膜などの各種の用途に用いられている。例えば、車両用窓ガラスや建築用窓ガラスには、断熱、熱線遮蔽等の機能を考慮して、特に、車両用窓ガラスにおいては、車内に入射する太陽光の輻射エネルギーを遮蔽し、車内の温度上昇、冷房負荷を抑制するため、表面にITOの透明薄膜からなる熱線遮蔽膜を形成したガラスが用いられている。しかし、一般に、ガラスの表面に金属酸化物等の薄膜を形成すると、導電性を生じるため、電波透過性が低減される。したがって、例えば、車両のキーレスエントリーシステム、あるいは将来の高速道路における自動課金システム等の電波信号による各種システムに対応できないおそれがある。

【0003】一方、車両の運転席前面の窓ガラス（フロントガラス）には、事故または石等の衝突の衝撃を受けたときにも、運転者の視認性を確保するため、衝撃時に網目状に粉砕する強化ガラスではなく、合せガラスが用いられている。この合せガラスは、2枚のガラス板の間にポリビニルブチラル系樹脂やエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂からなる接合中間膜を介在させた構造を有するものである。

【0004】このような合せガラスの中間膜に、熱線遮

蔽性、電波透過性等の機能を付与すれば、車両用、建築用の窓ガラスとして有用である。そこで、特開平8-259279号公報には、2枚の透明ガラス板の間に配設する中間膜に粒径が0.2μm以下の、着色、熱線や紫外線の遮断性、電波透過性等を有する機能性超微粒子を分散した合せガラスが提案されている。

【0005】ところで、一般に、合せガラスの中間膜に微粒子が混入されていると、ヘイズ値を増大させることになる。すなわち、中間膜にITO微粒子が分散配合された合せガラスは、ヘイズ値が大きくなる傾向にある。そこで、上記公報記載の合せガラスでは、微粒子の粒子径を小さくすることでヘイズ値の増大を防ぐとされている。しかし、仮に粒子径が0.2μm以下のITO微粒子を中間膜に分散配合させようとしても、十分な分散が実現できないと、二次凝集等により中間膜のヘイズ値が増大する。また、ITO微粒子の粒子径が大きいものや小さいものが混在している場合には、均一性および分散性に劣るものになってしまう。結果として、これを合せガラスの中間膜として用いても、熱線遮蔽性能に劣ったり、あるいは粒子径の小さいITO粒子が均一に分散されていない故に、ヘイズ値が大きく、透視性に劣り、視認性が要求される車両用合せガラスとしては、不十分なものであった。

【0006】従来から、ITO微粉末の製造方法として、例えば、いずれも前駆体となる酸化スズおよび酸化インジウムの水和物が微細であるため、焼成温度が制約されたり、あるいは得られたITO微粒子が、平均粒子径は小さくても広い粒径分布を有するため、所要の粒径のものを得るためには、湿式または乾式分級する、あるいは湿式媒体ミルにより粉砕処理して所定の粒径分布とする等の煩雑な処理を必要とした。特に、湿式媒体ミルによる場合は、ボール、ビーズ等の粉砕用メディアを使用するため、粉砕用メディアの磨耗粉や破片が混入したり、粉砕用メディアの磨耗により粉砕能が変化することにより、所定の品質（平均粒子径、粒度分布）の微粒子を安定して得ることができない、などの問題もあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粒子径が小さく、かつ狭い粒径分布を有するスズ含有酸化インジウム微粒子粉体の提供を目的とする。また、本発明は、そのスズ含有酸化インジウム微粒子を、分級等の後処理を必要とせずに、また、粉砕用のメディア等を使用せず、安定して低コストで得ることができる方法の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、スズ塩およびインジウム塩を含む溶液にアルカリ水溶液を添加して得られる酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕した後、加熱処理してなる、平均粒子径が40nm以下であり、粒子径10nm以下および粒径50nm以上

の粒子の含有率がそれぞれ 15% 以下である ITO 微粒子粉体を提供する。

【0009】また、本発明は、スズ塩およびインジウム塩を含む溶液にアルカリ水溶液を添加して酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を得る工程と、酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕した後、加熱処理する工程とを有する ITO 微粒子の製造方法を提供する。

【0010】本発明の ITO 微粒子粉体は、酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕することにより、平均粒子径が 40 nm 以下であり、粒子径 10 nm 以下および粒径 50 nm 以上の粒子の含有率がそれぞれ 15% 以下、好ましくは 10% 以下である粒径分布を有するものである。なお、本発明における平均粒子径および粒度分布は、動的光散乱式による粒度分布計にて測定される値である。そして、得られる粒度分布は体積粒度分布であるので、本明細書における含有率は、全粒子の体積の総和に対する該当する粒子径の粒子の体積の総和の割合をいう。粒子径 50 nm 以上および粒子径 10 nm 以下の粒子の含有率がそれぞれ 15% を超えると、塗布液の調製、あるいは樹脂中に練り込む際に、前者は十分に分散せず凝集粒子となり、後者はそれ自体が粗粒子として存在することになる。例えば、そのような ITO 微粒子粉体を合せガラスの中間膜に用いた場合には、前述したように、熱線遮蔽性能に劣ったり、凝集粒子、粗粒子の混在により、ヘイズ値は大きく、透明性にも劣ることになり、視認性が要求される車両用合せガラスとしては不十分なものとなってしまう。

【0011】本発明で ITO 微粒子の原料として用いるスズ塩およびインジウム塩は、水溶性のものであればよく、塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズ、塩化インジウム、硫酸インジウム、硝酸インジウム等が例示でき、また、スズ塩は第 1 スズ塩、第 2 スズ塩のいずれでもよい。

【0012】水和物は、スズ塩およびインジウム塩を水に溶解させ、必要に応じてアルコール、アセトン等の水溶性有機溶媒および／または塩酸、硝酸等の鉱酸を加えた後、アルカリ水溶液を添加することにより得られる。このとき、スズ塩とインジウム塩の使用割合は $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ の重量比に換算して 1 : 99 ~ 20 : 80、好ましくは 4 : 96 ~ 15 : 85 であり、この範囲よりスズは多すぎても、少なすぎても所望とする粒子が得られにくい。

【0013】アルカリ水溶液としては、アンモニア水、水酸化アルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、炭酸アルカリ（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等の水溶液を例示できる。導電性および熱線遮蔽性を阻害することから、アルカリ金属塩は適当でなく、アンモニア水およびアンモニウム塩水溶液が好ましい。

【0014】アルカリ水溶液の添加量は、反応液の pH

が最終的に 5.0 ~ 9.0 の範囲となる量である。反応液の pH が 5.0 未満では反応が不完全であり、また、pH が 9.0 を超える添加は、中和に必要とする化学量論以上の添加となり、コスト高を招き、また、アルカリ金属塩の場合には、好ましくないアルカリ金属塩の増加を招く。

【0015】本発明における ITO 微粒子は、前記に得られた酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を湿式解砕処理した後、加熱処理することにより得られる。湿式解砕処理は、酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を、水中に分散させた分散液を加圧してノズルから高圧で噴出させるとともに、分散液相互を衝突させるか、あるいは衝突板に衝突させることによって、水和物粒子を粉砕、分散させることにより行なうことができる。

【0016】このとき、分散液は、前記水和物の調製において得られた分散液をそのまま用いてもよいし、また、水あるいはアルコール、アセトン等の水溶性有機溶媒等で希釈したものでもよい。この分散液中には、必要に応じて、界面活性剤、カップリング剤、増粘剤等を添加して、粘度、分散性等を調整してもよい。

【0017】解砕処理に用いる装置としては、ボールミル、サンドミル等のメディアを用いる湿式媒体ミルも挙げられるが、一旦 2 つの流路に分岐させた後、両流路の端に相互に対向する向きに設けたノズルからそれぞれの流路を加圧されて流通してきた分散液同士を高圧で噴出させて対向衝突させることにより、酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を粉砕、分散させるか、もしくは流路の端に設けられたノズルから、流路内を加圧されて流通してきた分散液を高圧で噴出させ、ノズルの先端に対向して設けられた衝突板に衝突させ、水和物を粉砕、分散せしめる装置などを用いると、メディアの磨耗による解砕度の変化または磨耗粉あるいは破片の混入等を回避できる点で、好ましい。例えば、ジーナス社製の湿式ジェットミル（製品名：ジーナス PY）、スギノマシン社製のアルティマイザーシステム（TM）などの湿式ジェットミル、APV ゴウリン社製のホモジナイザー等の高圧ホモジナイザーなどを用いることができる。

【0018】これらの装置を用いて分散液を、例えば、湿式ジェットミルであれば、好ましくは 50 ~ 350 MPa、特に好ましくは 100 ~ 300 MPa の圧力で、あるいは高圧ホモジナイザーであれば、好ましくは 30 ~ 100 MPa、特に好ましくは 50 ~ 100 MPa の圧力でノズルから噴出させて、粉砕、分散を行なう解砕処理を複数回にわたって繰り返す（パス）ことにより、所望の平均粒子径および粒度分布の ITO 微粒子を得ることができる。このとき、解砕処理の進行程度を検知し、所望の平均粒子径および粒度分布となったときに、解砕処理を停止するために、途中の流路で分散液を抜き出し、その分散液中の粒子の粒径分布を測定するか、あるいは予め行なった装置の解砕試験により、所定の平均

粒子径および粒度分布を有する微粒子を得るために必要な圧力およびパス回数等の処理条件を求め、これによって所定の微粒子が得られるように解砕処理を行なうようにしてもよい。

【0019】本発明では、解砕処理後、ITO微粒子を含む分散液を、必要によっては水和によって副生してくる塩を除去した後に、乾燥させ、さらに300～1200℃、好ましくは400～1000℃にて加熱処理することにより目的とするITO微粒子からなる粉末を得ることができる。この場合、必要に応じてN₂、Ar等の不活性ガス雰囲気あるいはH₂、NH₃等の還元雰囲気中にて処理することにより導電性および熱線遮蔽性はさらに向上する。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、ITO微粒子の平均粒子径および粒度分布はITO微粒子9gを、分散媒としてのトリエチレングリコール—2—エチルブタレート19.2g、味の素社製アジスパー1.8g、および分散メディアであるジルコニアビーズ150gとともに、内容積50×10⁻³dm³のガラス容器に入れ、8時間ペイントシェーカーにて分散させた後、堀場製作所製の動的光散乱式粒径分布測定装置LB-500にて測定した。また、こうして得られたITO分散液の全光線透過率およびヘイズ値は、ITO濃度が10%の分散液を、2枚のガラス板間に注入して液の厚みが約0.1mmとなるように挟み込んだものを試料としてヘイズメータにより測定した。

【0021】実施例1

塩化第2スズ(SnCl₂・5H₂O)5.9gおよび塩化インジウム(InCl₃)75.9gを水4000mlに溶解し、これに2%アンモニア水を58分かけて添加しpHを最終的に7.85とすることにより酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を共沈させた。この間、液温は5℃を維持するようにした。次いで、共沈物を0.5l/minの供給速度で湿式ジェットミル(ジーナス社製、ジーナスPY)に供給し、圧力120MPaで3パス解砕処理した。

【0022】得られた解砕物を洗浄後乾燥させ、さらに窒素ガスと水素ガスとの混合ガス(N₂:H₂=98:

2)雰囲気下で400℃にて3時間焼成し、ITO微粉末を得た。得られたITO微粉末の平均粒子径、粒度分布、ならびに分散液の全光線透過率およびヘイズ値を測定した。結果を表1に示す。

【0023】実施例2

塩化第1スズ(SnCl₂・2H₂O)3.9gおよび硝酸インジウム(In(NO₃)₃・3H₂O)121.6gを水4dm³に溶解し、これに2%アンモニア水を73分かけて添加しpHを最終的に7.80とすることにより酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を共沈させた。この間、液温は20℃を維持するようにした。次いで、共沈物を0.8dm³/minの供給速度で高圧ホモジナイザー(APVゴーリン社製)に供給し、圧力50MPaで5パス解砕処理した。

【0024】得られた解砕物を洗浄後乾燥させ、さらに窒素ガスと水素ガスとの混合ガス(N₂:H₂=98:2)雰囲気下で400℃にて3時間焼成し、ITO微粉末を得た。得られたITO微粉末の平均粒子径、粒度分布、ならびに分散液の全光線透過率およびヘイズ値を測定した。結果を表1に示す。

【0025】比較例1

解砕処理をしない以外は、実施例1と同様にして、共沈物の形成、その共沈物の洗浄、乾燥および焼成処理を行ない、ITO微粉末を得た。得られたITO微粉末の平均粒子径、粒度分布、ならびに分散液の全光線透過率およびヘイズ値を測定した。結果を表1に示すとおり、粒径50nm以上の微粒子が多く、分散液のヘイズ値が大きくなっている。

【0026】比較例2

解砕処理をしない以外は、実施例1と同様にして、共沈物の形成、その共沈物の洗浄、乾燥および焼成処理を行ない、ITO微粉末を得た。次に、このITO微粉末を、0.5mmジルコニアビーズをメディアとするボールミルに供給し、16時間で粉砕処理して、粉砕微粉末を得た。得られた粉砕微粉末の平均粒子径、粒度分布、ならびに分散液の全光線透過率およびヘイズ値を測定した。結果を表1に示すとおり、粒径10nm以下の微細粒子が増加し、また、ビーズの磨耗分の混入のためか、ヘイズ値が大きくなっている。

【0027】

【表1】

表 1

	平均粒子径 (nm)	粒径分布		ITO10%分散液	
		10nm以下 (%)	50nm以上 (%)	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)
実施例 1	20.6	6.0	4.5	75.0	0.8
実施例 2	27.2	3.5	8.1	72.1	1.0
比較例 1	31.4	4.5	18.9	67.0	5.9
比較例 2	19.3	17.2	5.8	71.8	6.4

【0028】

* 配合するITO微粒子として好適である。また、本発明

【発明の効果】本発明のITO微粒子粉体は、粒子径が 20 の製造方法によれば、前記の平均粒子径が小さく、かつ小さく、かつ狭い粒度分布を有するものである。そのため、車両用窓ガラスに用いられる合せガラスの中間膜に*

る。

フロントページの続き

(72)発明者 河本 善実

兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1

富士チタン工業株式会社神戸研究所内

(72)発明者 大迫 史憲

兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1

富士チタン工業株式会社神戸研究所内

(72)発明者 岡田 均

兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1

富士チタン工業株式会社神戸研究所内

(72)発明者 永井 久仁子

神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426

番1 旭硝子株式会社内